

スチールウールの酸化反応

伊藤 信良*

スチールウールを硬く丸めて酸化させた場合の酸化物は、一般に Fe_3O_4 であると言われているが、X線回折法で調べた結果、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を主成分とする数種類の混合物であることが明らかになった。

また、酸化生成物を、 Fe_3O_4 又は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単一組成にすることは困難であるが、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の組成に近づけることは可能である。これらの結果から、スチールウールを定量実験として使う場合の酸化法、及び酸化反応の現象そのものに着目した教材への活用を提言している。

1. はじめに

化学変化の前後における物質の量的関係のは握は、原子や分子を導入する手がかりとして、また、原子や分子のレベルで化学変化を理解させるうえで重要である。ここでの中心的な実験の1つとして金属の酸化が取り上げられ、マグネシウム粉、銅粉、スチールウール等が使われている。なかでも硬く丸められたスチールウールの酸化は、データの再現性もよく、質量測定や反応操作が簡単である¹⁾ことから、学校現場では度々用いられてきた。

生徒実験として取り上げるときは、酸化物が外見上は黒色で、強磁性体であり、酸化後の質量増加率も四三酸化鉄(Fe_3O_4)ができていると考えた時とよく合うので、酸化物が Fe_3O_4 の単一組成であるという仮定のもとで、考察を進めることが多かった。しかし、スチールウール酸化物を注意深く観察すると、次のようなことが分かる。

- ・スチールウールが全部酸化されて、 Fe_3O_4 単一組成であると考えた時の質量増加率 1.382 に100%近づいているのに、外周部に黒色の繊維状物質がかなり残っている。
- ・黒色の繊維状物質に酸を作用させると、水素が発生する。
- ・酸化物を乳鉢ですりつぶすと、赤みがかった色になってくる。

以上のことから、スチールウール酸化物は、 Fe_3O_4 の単一組成ではなく、数種類の物質の混合物ではないかと予測される。そこで、スチールウール酸化物の成分組成や酸化の仕組みを明らかにし、スチールウールの教材性について検討を加えた。

2. スチールウール中の鉄の含有量

スチールウール酸化物の成分組成の推定を高精度で行なうためには、まずスチールウールの鉄の純度を明らかにしておく必要があると考えたので、以下2つの方法で、鉄の含有量を測定した。

(1) 測定方法

* 理科長期研修員（五泉地区理科教育センター・五泉市立五泉北中学校）

水素発生による方法では、図1の装置を使って水素を発生させ、(1)式で鉄の含有量を算出した。

$$V_0 = \frac{273}{273+t} \times \left(\frac{P-P_W}{760} - \frac{h}{1033.6} \right) \times V \quad \dots\dots (1)$$

V : 発生した水素の体積(cm^3) P_W : 水蒸気圧(mmHg) P :

大気圧(mmHg) t : 気温($^{\circ}\text{C}$) h : 水柱の高さ(mm)

V_0 : 標準状態に換算した水素の体積(cm^3)

過マンガン酸カリウムによる Fe^{2+} の酸化還元滴定²⁾では、(2)式を用いて鉄の含有量を算出した。

$$W_{\text{Fe}} = 0.005584 \times f \times V \quad \dots\dots\dots (2)$$

V : 滴定に要した KMnO_4 の量(ml) f : 力価

W_{Fe} : 2価の鉄イオンの量(g)

(2) 結果と考察

水素発生法によると、スチールウールの鉄の含有率は、7試料の平均で99.4%という結果が得られた(表1)。製造メーカーの分析結果(表2)によると、1%近く占めるマンガン(Mn)は鉄合金の形で含有されている。したがって、Mn等による水素発生も考慮すると、正味の鉄は、水素発生によって得られた数値の約1%減の98.4%と推定される。また、酸化還元滴定では、鉄の含有量は98.6%であった。これらの結果から、実験に使用したスチールウールには、不純物が1.5%前後含まれていることが確認された。

3. 酸化物の成分組成の推定

(1) ねらい

硬く丸めたスチールウールを下記のように酸化(以下通常酸化法という)させた場合、質量増加率は Fe_3O_4 単一組成と考えた時の理論値1.382に近づく。そして、内部の酸化は極めてよく進行しているにもかかわらず、外周部には明らかに、黒色繊維状の未酸化鉄が残っている。そこで、質量増加率と未酸化鉄を並行して測定し、酸化生成物の成分組成を推定した。

(2) 方法

① 通常酸化法でスチールウールを酸化させる。

- ・ 0.6g～2.6gのスチールウール#000(日本スチールウールKK)を、長く細い状態(1mくらい)に取って、中心より硬く丸め、表面が凹凸にならないように球を作る。

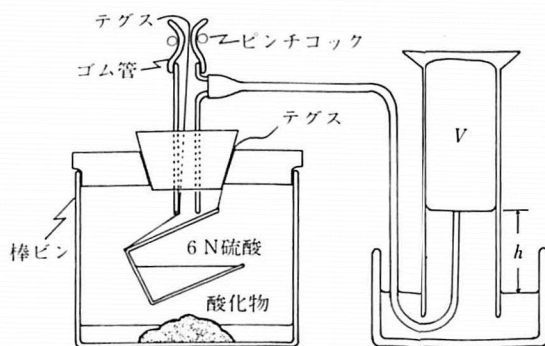


図1 水素発生装置

表1. 水素発生法による鉄の含有率

| | スチールウール (g) | 発生した水素 (cm^3) | 標準状態に換算した水素 (cm^3) | 鉄の含有率 (%) |
|----|-------------|--------------------------|-------------------------------|-----------|
| 1 | 0.2030 | 860 | 82.1 | 100.9 |
| 2 | 0.2967 | 131 | 119.9 | 100.8 |
| 3 | 0.3545 | 156 | 141.6 | 99.6 |
| 4 | 0.4218 | 186 | 167.9 | 99.2 |
| 5 | 0.4407 | 215 | 193.3 | 98.2 |
| 6 | 0.4752 | 206 | 186.6 | 97.9 |
| 7 | 0.4197 | 184 | 167.0 | 99.2 |
| 平均 | | | | 99.4 |

表2. スチールウールの成分分析(%)

| 不純物 | C | Si | Mn | P | S | Cu | Ni | Cr | 計 |
|-----|------|------|------|------|-------|------|------|------|-------|
| 下限 | 0.13 | 0.01 | 0.81 | 0.06 | 0.013 | 0.01 | 0.01 | 0.01 | 1.053 |
| 上限 | 0.19 | 0.07 | 1.30 | 0.08 | 0.030 | 0.03 | 0.02 | 0.03 | 1.75 |

(日本スチールウールKK調べ)

- ・らせん状に巻いた鉄線上にスチールウール球を載せ、空気を十分に送ったガスバーナーの炎で球を包み、時々上下の位置を変えながら1分間強熱した後、空気中に取り出して放置する。

② 冷却後質量を測定する。

③ 未酸化鉄の測定は、6 N硫酸を使い上記の水素発生法（図1，(1)式）を用いる。中心部分まで酸を浸透させるため、酸化物はつぶしてから反応させる。

(3) 結果

反応後の質量増加率は、スチールウールの質量が大きい程やや減少する傾向にあるが、12試料の測定で1.361～1.381となり、再現性がよい。また、 Fe_3O_4 単一組成と仮定した時の質量増加率1.382に対しても、平均で99.3%まで近づいている（表3-A）。

未酸化鉄は5.2%～9.8%の幅をもっているが12試料の平均で6.6%であった（表3-B）。

(4) 考察

以上の結果より、通常酸化法では、質量増加率が Fe_3O_4 単一組成の場合の理論値1.382に近づき、かつ7%前後の未酸化鉄の残ることが分かった。このことは、酸化物中に、未酸化鉄に見合うだけの三酸化鉄（ Fe_2O_3 ）が共存していることを強く示唆している。先に述べたように、酸化物をメノウ乳鉢ですりつぶすと次第に赤みが出てくるとい

う事実も、このことを裏づけている。そこで、スチールウールの酸化を図2のようにモデル化し、スチールウールの質量、酸化物の質量、未酸化鉄の質量から、下記の(3)～(6)式を用いて酸化物中の Fe_3O_4 （式量：231.52）と Fe_2O_3 の（式量：159.68）の量を推定してみた。

$$m_1 = m_3 + \frac{55.84 \times 4}{159.68 \times 2} x + \frac{55.84 \times 3}{231.52} y \quad \dots\dots\dots (3)$$

$$m_2 = m_3 + x + y \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$55.84 \times 4 / 159.68 \times 2 = a \quad 55.84 \times 3 / 231.52 = b \quad m_1 - m_3 = c \quad m_2 - m_3 = d$$

として(3)，(4)式を解くと

$$x = (bd - c) / (b - a) \quad \dots\dots (5)$$

$$y = (c - ad) / (b - a) \quad \dots\dots (6)$$

表3. 通常酸化法での質量増加率と未酸化鉄の量

| 試料 No. | A | | | B | | |
|-----------|----------------------|--------------|------------------|----------------------|-------------|---------------------|
| | スチールウール (g) | 酸化生成物 (g) | 質量増加率 | 発生した水素 の体積 (cc)・* | 未酸化鉄 (g) | 酸化生成物に 対する割合 (%) |
| 1 | 0.6567 | 0.9038 | 1.376 | 19.2 | 0.048 | 5.3 |
| 2 | 0.9084 | 1.2485 | 1.374 | 32.1 | 0.080 | 6.4 |
| 3 | 1.0530 | 1.4494 | 1.376 | 32.1 | 0.080 | 5.5 |
| 4 | 1.3060 | 1.8020 | 1.380 | 37.2 | 0.093 | 5.2 |
| 5 | 1.4085 | 1.9293 | 1.370 | 48.9 | 0.122 | 6.3 |
| 6 | 1.5340 | 2.1185 | 1.381 | 47.0 | 0.117 | 5.5 |
| 7 | 1.6800 | 2.3170 | 1.379 | 54.3 | 0.135 | 5.8 |
| 8 | 1.7980 | 2.4705 | 1.374 | 63.4 | 0.158 | 6.4 |
| 9 | 2.0377 | 2.7943 | 1.371 | 82.7 | 0.206 | 7.4 |
| 10 | 2.2500 | 3.0692 | 1.364 | 91.3 | 0.228 | 7.4 |
| 11 | 2.3510 | 3.2039 | 1.363 | 100.6 | 0.251 | 7.8 |
| 12 | 2.6121 | 3.5542 | 1.361 | 139.3 | 0.374 | 9.8 |
| 平均 | ()内は1.382に 対する割合 | | 1.372 (99.3%) | | | 6.6 |

* 標準状態に換算した水素の体積

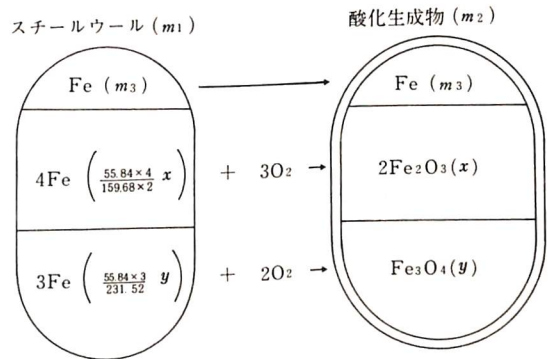


図2 スチールウール酸化のモデル

未酸化鉄の量が平均値に近い試料 (No 8) で推定すると、図3-Aのような結果が得られる。なお、スチールウールには約1.5%前後の不純物が含まれていると考えられるので、それらが Fe_3O_4 や Fe_2O_3 の推定値をどれだけ変動させるか考察してみた。

スチールウールの成分分析結果(表2)によると、不純物としてはMn、炭素(C)が大半を占めている。そこで、この2成分をMn-1.1%、C-0.16%として上記の推定結果

を補正してみよう。Cは酸化後気体となって逃げ、鉄合金であるMnは酸化後、二酸化マンガン(MnO_2)になるという仮定のもとで(3)、(4)式を解けばよい。結果は図3-Bのようになり、不純物は成分組成の推定にほとんど影響を与えないことが分かった。

通常酸化法酸化物は明らかに未酸化鉄を外周部に残し、一般に言われるような Fe_3O_4 の単一組成ではなく、むしろ、 Fe_3O_4 よりも Fe_2O_3 を多く含む可能性がさらに強まった。

4. 未酸化の鉄を残さない酸化法

ここでは、未酸化の鉄を残さずに単一酸化物が生じるような酸化法を検討し、酸化法の特徴を明らかにする。さらに、質量増加率による成分組成の推定を行なう。なお、未酸化鉄の有無は、繊維状物質の残存と水素発生の有無によって確認する。

(1) ゲーチルツボ法

高温で加熱でき、かつ空気の供給がよいと思われるゲーチルツボによる酸化を試みた。

(a) 酸化の方法及び酸化の特徴

図4のような装置を使い、空気を多く入れたガスバーナーで、ルツボの底面が赤くなる程度に強熱し続ける。ルツボ中のスチールウールは、まんべんなく酸化されるよう、時々ピンセットではさんで上下の位置を変える。

図5は、加熱時間を変えた時の質量変化を示したものであるが、8分以上の加熱でほとんど未酸化鉄をなくすることが可能であった(水素発生法では、注意深く観察すると、まれに外表面から数条の気泡が立ち登ることがある)。また、加熱を続けると、質量増加率が1.423前後で一定になる。このことは、8分~20分の加熱時間では、最終的な酸化物の組成に大きな変動がないことを示して

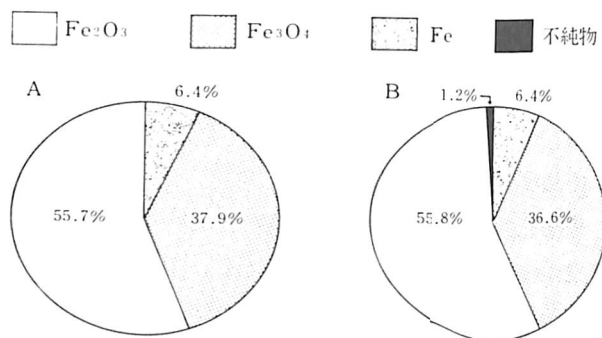


図3 通常酸化法酸化物の成分組成

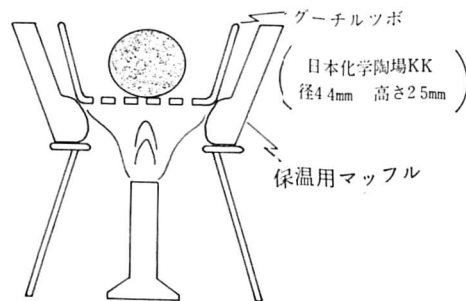


図4 ゲーチルツボ法

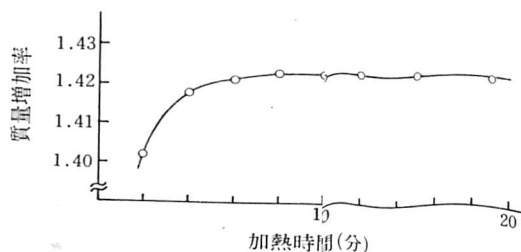


図5 加熱時間と質量増加率

いる。

(b) 成分組成の推定

図6は、10分間加熱、質量増加率1.4230の試料の成分組成を推定した結果であるが、グーチルツボ法での酸化物は大半が Fe_2O_3 になるものの(約86%)単一組成にはならない。

なお、質量を変えて(1.7g～2.8gの3試料)、10分間加熱した時の質量増加率は1.423～1.424であり、データのばらつきは少ない。

(2) 魚尾型火口法

通常酸化法に近く、高温下で加熱できると思われる魚尾型火口を使っての酸化を試みた。

(a) 酸化の方法及び酸化の特徴

酸化させる炎の位置によって、酸化の特徴に大きな違いのあることがわかったので、銅線を使って還元炎の位置(銅線の色が銅色になる)と酸化炎の位置(銅線の色が黒っぽくなる)をおおまかにおさえた。

還元炎を多く含む炎の内部(以後“炎の内部”という)での酸化の特徴は、加熱時間の多少(数分～80分)に関係なく、炎から取り出すと同時に中心部が赤くなり、反応が自発的に進行することである。このことは、“炎の内部”では主に外周部から酸化が進み、中心部への進行は極端に遅いことを意味している。従って酸素分圧も非常に低いものと推定される。

酸化炎を多く含む炎の上部(以後“炎の上部”という)での酸化の特徴は、スチールウール球が空気に接している関係もあり、比較的短かい時間のうちに内部まで酸化が進むことである。

このことは、中心部の赤熱状態から判断できる。

質量増加率は数分の経過で1.41前後に達し(図9)、それ以後はほぼ一定になる。スチールウール球の下半分を確実に炎で包み、30分程加熱すると、ほぼ未酸化鉄をなくすることができる。

(b) 成分組成の推定

図8は、30分間加熱、質量増加率1.4036の試料の成分組成を推定した結果である。酸化物中の Fe_3O_4 はグーチルツボ法のそれよりも多く、 Fe_2O_3 との割合はほぼ半々となっており、単一組成に近づけることはできない。

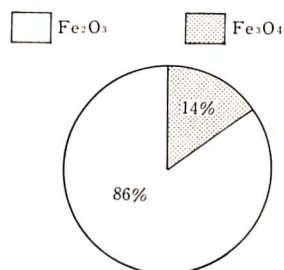


図6 グーチルツボ法酸化物の成分組成

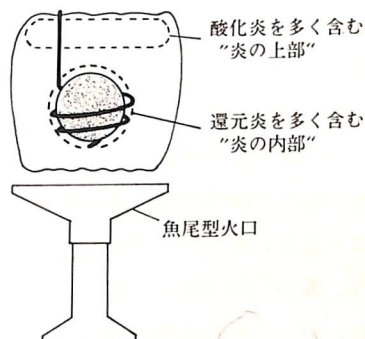


図7 魚尾型火口法

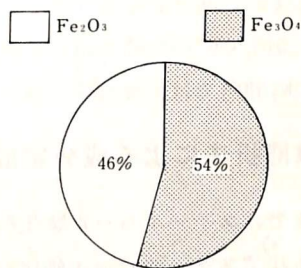


図8 魚尾型火口法酸化物の成分組成

5. 通常酸化法での酸化の仕組み

魚尾型火口法の“炎の内部”での酸化は、通常酸化法での酸化の仕組みを明らかにする材料を提供していると思われる。図9は、魚尾型火口を使ってスチールウールを酸化させた時の、加熱時間と酸化後の質量増加率を示したものである。40分間“炎の内部”で加熱したスチールウールであっても、炎から取り出した後直ちにルツボに入れてフタをし、冷却後内部の構造を調べてみると、外周部が主に酸化されているのに、中心部分には黒色の繊維状物質が反応前と同じ形状に残っていることが分かる。

このことから、点線までは“炎の内部”で主に外周部が酸化されたための増加量を、さらに点線から実線までは炎から取り出した後、自らの酸化熱と空気中からの酸素供給によって、主に中心部分が酸化されたための増加量を示しているといえる。

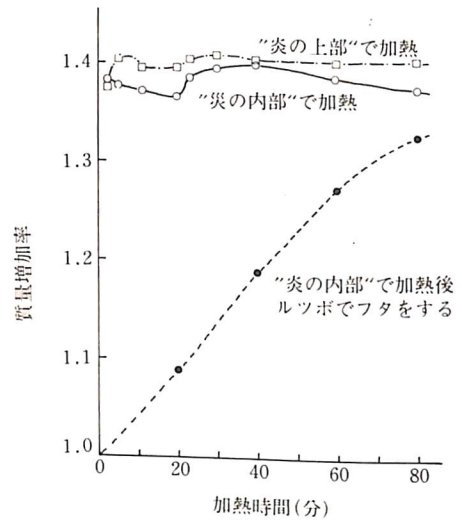


図9 加熱時間と質量増加率

炎に包んで酸化させる通常酸化法は、魚尾型火口法と本質的には変わらず、ただ加熱時間が短い（30秒～2分）ために、外周部の酸化が不完全となる特徴をもっている。そして、質量増加の大半は、やはり、炎から取り出した後の、空気中からの酸素供給による自発的酸化反応によっていることが分かる。また、データの再現性のよさは、この自発的酸化反応の進行と深く関わっているものと思われる。さらに、炎の中での加熱時間は、質量増加にほとんど影響を与えず、むしろ、中心部の酸化を引き起こすためのエネルギー的な引き金の意味合いが大きい。そして、質量増加率を変動させる最大の要因は、最終的には、自発的な反応の進行を左右するスチールウールの密度即ち丸め方にあると考えられる。

なお、“炎の内部”の加熱では、加熱時間20分までと40分以後に質量増加率の減少がみられる。このことは、この時間内では、炎の中で還元反応が促進されていることを示唆している。

6. X線回折法による成分組成の検証

これまで、スチールウール酸化物の成分組成は質量増加率をもとに推定してきたが、ここでは、粉末³⁾X線回折法でスチールウール酸化物の成分組成を検証し、酸化物の内部構造を明らかにしたい。

(1) スチールウール酸化物の成分確認

表4は、X線回折図形の回折角 2θ から確認された各種酸化法酸化物の物質名である。通常酸化法酸化物の外周部に極めて微量のFeOが生じている以外は、これまでの推定物質と合致する結果であり、質量増加率での推定法の正しさを裏づけている。

(2) 検量線の作成

粉末試料中の Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の成分比を明らか

表4. 各種酸化法酸化物の成分

| 酸化法 | 酸化物 | $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | Fe_3O_4 | FeO | Fe |
|---------|-----|--------------------------------|-------------------------|-----|----|
| 通常酸化法 | 外周部 | ○ | ○ | △ | ○ |
| | 内部 | ○ | ○ | | |
| グーチルツボ法 | | ○ | ○ | | |
| 魚尾型火口法 | | ○ | ○ | | |

△ 最強ピークのみが確認できる

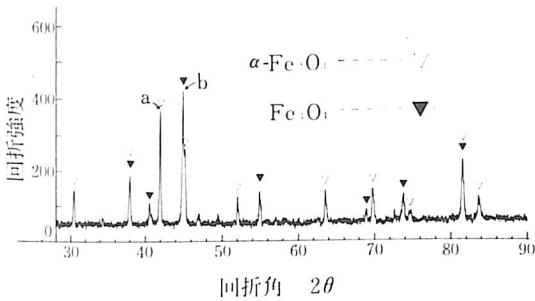


図10 試薬混合物(各50%)の回折図形

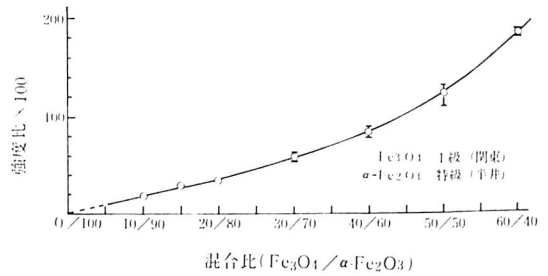


図11 強度比-混合比検量線

にする目的で、それぞれの試薬の混合比を変えて回折図形をとり、回折角の強度比から検量線（図11）を作った。 Fe_3O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は近接ピークが多く、独立したピークどうしの強度比のとれないことが分かったので、それぞれの最強ピーク（ Fe_3O_4 …b, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ …a）を使った。従って Fe_3O_4 5%以下では Fe_2O_3 のピークに隠れてしまい、推定不能（図11の点線領域）であった。

(3) 成分組成と内部構造の推定

上で作成した検量線を基に、各種酸化法酸化物の成分組成及び内部構造を推定した結果が図12である。

通常酸化法では、黒色の繊維状物質が残っている外層部と内層部では、組成的にもきわだった違いがみられる（図12-A）。内層部には単体の鉄が存在せず、大半は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であり、一方 Fe_3O_4 は本法での検出限界に近いぐらい微量である。このことは、内層への酸素の供給が比較的十分で、酸化熱の発生による高温下での酸化が進んだことを示している。

グーチルツボ法酸化物の内部構造は、図12-Bの通りであるが、全層にわたって Fe_3O_4 の含有量はさらに微量（図11の点線領域）で本法の検出限界に近い。従って、本法によれば、グーチルツボ法酸化物の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の含有量は90%以上であると推定される。

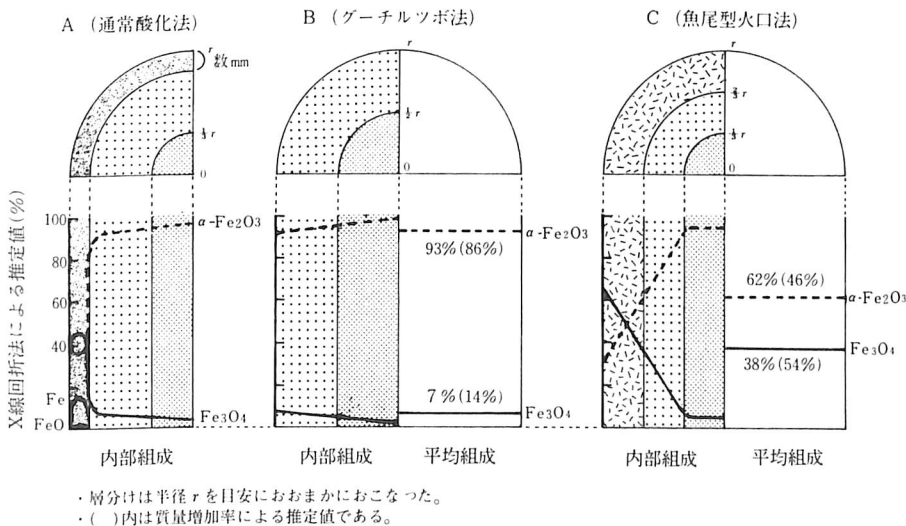


図12 各種酸化法酸化物の成分組成と内部構造

魚尾型火口法による内部構造(図12-C)は、外周部ほど Fe_3O_4 が多く、中心部はほとんどが $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ であることがわかる。平均組成は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が約6割、 Fe_3O_4 が約4割である。

成分組成の推定値には、その方法により大きな違いが認められる(図12)。そこで Fe_3O_4 が強磁性体であるという性質を利用して、次のような簡単な実験を行なった。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 の試薬を、グーチルツボ法酸化物で推定されたそれぞれの成分組成に混ぜ、ほぼ酸化物と同じ重さにして薬包紙に包む。それをアルニコ磁石に近づけると、質量増加率に基づく推定値に混ぜたものは持ち上げられるが、X線回折法に基づくそれは持ち上げられないことがわかった。次に、グーチルツボ法で実際に得られた酸化物を同様に調べてみると、転がすことはできても持ち上げられないことがわかる。このことから質量増加率による方法では、酸化操作中の質量損失のために Fe_3O_4 を多めに推定している可能性が強く(グーチルツボ法では6mgの損失でX線回折法での推定値になり、魚尾型火口法では14mgの損失で同様な結果が得られる)、酸化物の実際の成分組成は、X線回折法で推定された値に近いものと思われる。

7. おわりに

これまでの研究から、硬く丸められたスチールウールを通常酸化法で酸化させ、反応生成物が Fe_3O_4 単一組成であるという仮定のもとで定量実験に使うのは、明らかに誤りであることがわかった。

しかし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の単一組成にはほぼ近づけることのできるグーチルツボ法は、①測定値の再現性がよいこと、②質量増加率(1.423)が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単一組成と考えた時の値(1.430)に近づくこと、③酸化後の物質変化の確認が確実にできること(酸と反応させても水素の発生がほとんどみられない、球のままであるならアルニコ磁石でも持ち上げられない、手でもむとボロボロになる)、④加熱時間は10分であること、等から、簡易な定量実験法として十分活用できる。

さらに、硬く丸められたスチールウールは、酸化反応の過程で、新鮮な驚きや不思議さを感じさせる現象をたくさんみせてくれる。このことは、硬く丸められたスチールウールの素材としての有効性を、違った側面からも見直すべきであることを教えている。例えば、①反応が一度進行すると、外部から熱の供給がなくとも、赤い光を発しながら反応が継続すること<反応熱とその役割>、②炎の中で長時間酸化させ、炎から取り出してすぐに空気を断つ(ルツボに入れてフタをする)と、外周部は酸化が進んでボロボロになっているのに、内部には黒色の繊維状物がそのまま残っていること<酸素の役割、炎の中での酸化条件>、等である。これらの現象は、課題提示の場面や学習への興味づけに十分活用できるものと思われる。

今後は、スチールウール酸化物の酸化状態を変える($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$)ことなく、可溶化する方法を工夫して、成分組成の推定をより根拠のあるものにしたい。さらには、スチールウールの教材としての可能性を、実際の学習指導の場面で深めていきたい。

参考文献

- 1) 夏目一平：化学反応における物質の質量関係の実験とその考察，第84回全国理科教育センター研究発表集録
- 2) 高木誠司：定量分析の実験と計算，第2巻，256～293，共立出版株式会社，(1966)
- 3) 理学電気(株)：X線分析の手引，長田印刷(株)，(1982)